

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-220446

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl.

B01D 63/02  
B01D 63/00  
C02F 1/44

(21)Application number : 08-028109

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.1996

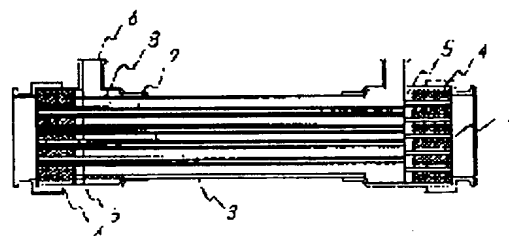
(72)Inventor : TANIGUCHI CHO  
SUGA NOBUHIKO

## (54) EXTERNAL PRESSURE TYPE HOLLOW YARN MEMBRANE MODULE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the dischargeability of waste physically washing water and to hardly cause the damage of hollow yarn membranes near the fixed interface of the hollow yarn membranes by installing high molecular material layers of rubber-like elasticity for covering the perimeters of the membranes near the end surfaces inside adhesive fixed parts of resin partitions at both ends and the hollow yarn membranes.

SOLUTION: A module has feed ports 7 for raw water consisting of through holes made in one resin partition 4 itself, a straightening cylinder 8 arranged around the bundle end part on the opposite side of the raw water feed ports 7, and high molecular material layers 5 of rubber-like elasticity for covering the membrane peripheral surface around the inner end surfaces of the adhesive-fixed parts between the resin partitions 4 at both ends and hollow yarn membranes 2. In this way, by a membrane shake on crossflow filtration and on aeration flushing washing, shear stress generated, concentrated to around the adhesive interfaces between the resin partitions 4 and the hollow yarn membrane 2 is dispersed and relaxed, and a bend angle near the adhesive interface of the hollow yarn membrane 2 due to its being pulled in on discharge of backwashing water is relaxed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-220446

(43) 公開日 平成9年(1997) 8月26日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 63/02			B 0 1 D 63/02	
63/00	5 0 0		63/00	5 0 0
C 0 2 F 1/44			C 0 2 F 1/44	A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-28109

(22) 出願日 平成8年(1996) 2月15日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 谷口 超

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 菅 伸彦

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 外圧式中空糸膜モジュール

(57) 【要約】

【課題】 物理洗浄排水の排出性に優れ、かつ、中空糸膜接着固定界面付近での中空糸膜の損傷が生じにくい外圧式中空糸膜モジュールを提供する。

【解決手段】 中空糸膜を接着固定する樹脂隔壁自体にあけられた貫通孔からなる原水供給口と、原水供給口とは反対側の束端部周囲に配置された整流筒と、両側の中空糸膜接着固定界面付近の膜周囲を覆うゴム状弾性の高分子材料層とを有する外圧式中空糸膜モジュール。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数本の中空糸膜からなる束の両端部が樹脂隔壁によりケースに接着固定された外圧式中空糸膜モジュールにおいて、一方の樹脂隔壁自体にけられた貫通孔からなる原水の供給口と、原水供給口とは反対側の束端部周囲に配置された整流筒と、両端の樹脂隔壁と中空糸膜との接着固定部内側端面付近の膜周囲を覆うゴム状弾性の高分子材料層とを有することを特徴とする外圧式中空糸膜モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、種々の分野に使用される中空糸膜モジュール、特に水処理分野に使用される外圧式中空糸膜モジュールに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 中空糸膜モジュールは、単位体積当たりの膜面積が大きく確保可能であることから、多数の流体処理分野、例えば、逆浸透膜によるカン水や海水の脱塩、超純水の1次純水処理、ナノフィルターによる農業や多糖類などの低分子有機物の除去、限外濾過膜による酵素の濃縮・脱塩、注射用水の製造、電着塗料の回収、超純水のファイナルフィルトレーション、廃水処理、河川水・湖沼水・伏流水の除濁、精密濾過膜による薬品精製、除菌、除濁、ガス分離膜による酸素分離、窒素分離、水素分離、炭酸ガス分離等に適用されている。

【0003】 中空糸膜モジュールは、通常、長さ200～3000mm、膜外径0.1～5mmの中空糸膜を数百～数万本束ねてモジュールケースに収納し、両側端部を樹脂で接着固定したのち端部を切断し、中空糸膜の中空部を開口させる事により製造されている。さらに、複数の原水供給口が、中空糸膜束内に、中空糸膜に対して平行に設けられている外圧式中空糸膜モジュールは、懸濁物質の排出性に優れた膜モジュールとして知られている。この原水供給口のみが端面に開口した膜モジュールは、中空糸膜束の原水供給側端部に原水供給のための導入管を埋設し、かつ、中空糸膜の中空部に樹脂が注入される様に接着固定したのち、束端部を切断することにより作製することができる。

【0004】 また、通常、懸濁物質を含む原水の濾過安定性を得るために、クロスフロー濾過、逆洗、エアレーションフラッシング等の濾過方法や物理洗浄を行うことによって、膜モジュール内の懸濁物質の蓄積を防止している。モジュール内に蓄積した懸濁物質を、より効率的に排出するため、モジュールを縦に設置した場合においては、①クロスフローでの濾過は、下部の原水供給口から懸濁物質を含んだ原水を供給し、上部側面に設けられた濃縮水排出口から濃縮水を排出する方法、②エアレーションフラッシングによる洗浄は、下部の原水供給口から圧縮空気等のガスを混入した原水を供給し、空気・水混合流れにより膜を揺り動かし、懸濁物質を上部側面に

設けられた濃縮水排出口から排出する方法、③逆洗の場合、上部の濾水取り出し口から濾水による加圧を行い、膜外表面に付着した懸濁物質を逆洗排水と共にモジュール下部の原水供給口、あるいはモジュール上部側面に設けられた濃縮水排出口、およびその両側から排出する方法が、それぞれ懸濁物質の排出性に優れている。

【0005】 しかし、①クロスフロー濾過、②エアレーションフラッシング洗浄による中空糸膜両側端部付近での、中空糸膜繊維方向に対し垂直に働く揺れ動き、および、③逆洗の排水を原水供給口あるいは濃縮水排出ノズルから排出する時の液流れによる中空糸膜の引き込まれ、によって、接着固定界面付近での中空糸膜の損傷を生ずる場合がある。

【0006】 中空糸膜の繊維方向に対し、垂直に働く剪断力による中空糸膜接着固定界面での損傷を防止する手段としては、(1)膜の接着固定界面付近に、整流筒を設置する方法、(2)膜の接着固定界面に、ゴム状弾性を有する高分子材料層を設ける方法、(3)中空糸膜束に高分子材料製のネットを巻く方法、(4)中空糸膜の長さ方向の中央部付近に、濃縮水排出、あるいは原水供給のためのノズルを設ける方法、等が知られている。

【0007】 しかし、複数の原水供給口が、中空糸膜束内に中空糸膜に対して平行に設けられている外圧式中空糸膜モジュールにおいては、(1)の方法は、濃縮水の排出に伴う中空糸膜の引き込まれに対する改善効果は大きい、中空糸膜の揺れに対する改善とはなり得ない。

(2)の方法は逆に、中空糸膜の揺れに対する改善効果に優れているが、濃縮水の排出に伴う中空糸膜の引き込まれに対する改善効果はあまり大きくない。また(3)および(4)の方法は、濃縮水の排出に伴う中空糸膜の引き込まれと中空糸膜の揺れに対する改善効果はあるが、中空糸膜束内への懸濁物質の蓄積を促進し、実際に使用するには高度な前処理を必要とする。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、物理洗浄排水の排出性に優れ、懸濁物質の蓄積が少なく、かつ、中空糸膜の接着固定界面付近での中空糸膜の損傷が生じにくい外圧式中空糸膜モジュールを提供することを目的とするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、多数本の中空糸膜からなる束の両端部が樹脂隔壁によりケースに接着固定された外圧式中空糸膜モジュールにおいて、一方の樹脂隔壁自体にけられた貫通孔からなる原水の供給口と、原水供給口とは反対側の束端部周囲に配置された整流筒と、両端の樹脂隔壁と中空糸膜との接着固定部内側端面付近の膜周囲を覆うゴム状弾性の高分子材料層とを有することを特徴とする外圧式中空糸膜モジュールに関する。

【0010】 このような構成にすることにより、クロス

フロー濾過およびエアレーションフラッシング洗浄の際の膜の揺れによって、樹脂隔壁と中空糸膜の接着界面付近に集中して発生する剪断応力を分散・緩和し、かつ、逆洗水排出時の膜引き込まれによる、中空糸膜の接着界面付近での曲がり角度を緩和することができる。この発明のモジュールには、外郭ハウジングに収納して使用される、いわゆるカートリッジタイプのものも含まれる。

【0011】本発明で使用される中空糸膜は、流体処理に使用するという以外特に限定されないが、素材としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリエーテルゲトン類、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフッ化ビニリデン、セルロース類、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリイミド、スルホン化ポリフェニレンエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチルペンテン、ポリオルガノシロキサン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等の単独あるいは混合さらには複合化による膜が挙げられる。また、膜の種類としては、逆浸透膜、ナノフィルター、限外濾過膜、精密濾過膜、脱気膜が挙げられる。さらに、中空糸膜の形状としては、内径50~3000 $\mu$ mで内/外径比が0.3~0.8の範囲の膜が使用できる。

【0012】本発明で使用されるモジュールケースは、直径が30mm~800mmで、長さが300mm~3000mmの範囲から選ばれ、材質としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体樹脂、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体樹脂、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテル等が使用可能である。

【0013】モジュールケースと中空糸膜とを液密的に接着固定するには、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、エポキシアクリレート樹脂等の熱硬化性の高分子材料が使用可能である。液密に固定することにより樹脂隔壁が形成される。接着方法としては、遠心接着法などの公知の方法が用いられる。接着剤の硬化収縮や強度が改善される場合もあるので、上記接着剤中にさらにガラスファイバー、カーボンファイバー等の繊維状物、カーボンブラック、アルミナ、シリカ等の微粉体を含有させても良い。

【0014】この発明に使用される整流筒としては、モジュールケース内に配設可能な、主として円筒形状を有するものであれば特に限定されないが、ケースに設けられた濃縮水排出ノズルに面する部分を除いた側面に、多数の開口を有したものが液流れを均一にできるので好ましい。図2および図3に、整流筒の好ましい形状の例を示す。整流筒の材質としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピ

レン共重合体樹脂、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体樹脂、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。

【0015】整流筒は、モジュールの原水供給口が設けられた側とは反対側の、濃縮水排出口に面した中空糸膜束周囲に配設されるが、さらに原水供給口側の膜周囲にも配設することができる。配設する方法は、たとえばモジュールケースと中空糸膜を接着固定する際に、整流筒も同時に固定する方法などが挙げられる。本発明で 사용되는ゴム状弾性を有する高分子材料層は、中空糸膜接着固定界面付近を補強するためのもので、高分子材料としてはたとえば縮合型あるいは付加型のシリコーンゴムが用いられる。上記シリコーンゴムは、硬化後のJIS-K6253記載のタイプAデュロメータ硬度が、50未満のものが好ましい。硬度が高いと中空糸膜の曲がりやを緩和できず、接着固定界面ではなく補強層界面で中空糸膜が破壊されてしまい、所期の効果が得られない。

【0016】モジュールの原水供給口は、樹脂隔壁自体に明けられた貫通孔からなる。開口の大きさは、中空糸膜の膜径にもよるが、それぞれの相当直径が2~30mmの範囲から選ばれる。開口の形状は、三角形、四角形、六角形等の多角形、円形、楕円形、扇形、C字形または星形などから選ばれる。また、その開口数は、モジュールの断面積にもよるが、2~3000個開口させることができ、開口の位置は、樹脂隔壁面のたとえば多重円と放射状線との交点、格子の交点、あるいは多数の正三角形の頂点の位置などである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

【0018】

【実施例1】旭化成工業(株)社製のポリアクリロニトリル中空糸限外濾過膜(内径0.8mm、長さ1200mm、公称分画分子量13000)1800本を束ね、その膜束を外径89mm、長さ1000mmの透明ポリスルホン製のモジュールケースに収納した。モジュールケースの長さ方向に対し垂直に設けられたケース両側のノズル部分の内側には、図3に示す形状(長さ50mm、孔数200)のポリプロピレン製の整流筒を、開口のない部分がノズルに対向するように配設した。つぎに、束の片側に長さ150mm、外径12mmのポリエチレン製のチューブ状物を5本、図1に示した様な配置に埋設し、エポキシ樹脂を用いて、遠心接着法により、中空糸膜束とモジュールケース、整流筒、およびチューブ状物を接着した。

【0019】エポキシ樹脂が充分硬化した後、モジュールケース両側の前記ノズルより熱硬化性のシリコーンゴ

ムを注入し、硬化させて厚み10mmの高分子材料層を形成した。使用したシリコンゴムの硬化後の硬度を、JIS-K6253記載のタイプAデュロメータ硬度計により測定したところ、41であった。シリコンゴムが充分硬化後、一方の側は、中空糸膜の中空部を開口させるために、他方の側は、中空糸膜はエポキシ樹脂により閉塞された状態のままで、かつ原水供給口を開口させるために、エポキシ樹脂の両側端部を一部切断し、5本のポリエチレン製のチューブ状物を取り除いた。

【0020】以上のようにして製作した外圧式中空糸膜モジュールを用いて、濁度2~20の河川水を原料水として用い、供給圧力120KPaでの濾過55秒、供給圧力200KPaでの逆洗5秒、流量 $3\text{m}^3/\text{Hr} \cdot \text{at} 105\text{KPa}$ でのエアレーションフラッシング30秒の繰り返し試験を約5ヶ月行った。試験を終了後、モジュールのリーク検査を行ったところ、リークの発生は確認されなかった。また、このモジュールを解体し、モジュール内の濁質成分の中空糸膜束内の蓄積状況を観察したところ、原水供給口で分割された各中空糸膜束の中心部、および濃縮水排出ノズルの反対側以外は、濁質成分の蓄積は確認されなかった。

#### 【0021】

【比較例】整流筒を用いず、使用したシリコンゴムの硬化後の硬度をJIS-K6253記載のタイプAデュロメータ硬度計により測定した値が58である熱硬化性シリコンゴムを用いた以外は、実施例1と同一の外圧式中空糸膜モジュールを製作した。

【0022】この外圧式中空糸膜モジュールを用いて、実施例1と同様の試験を行った。試験終了後、モジュールのリーク検査を行ったところ、3カ所、リークの発生が確認された。このリーク箇所を特定するためにモジュールを解体し、リーク箇所を調べたところ、3カ所とも

濃縮水排出ノズル近傍のシリコン補強界面で中空糸膜が破断していた。濃縮水排出ノズルの位置関係から、破断原因は濃縮水排出ノズルへの膜の引き込まれによると推定された。また、モジュール内の濁質成分の中空糸膜束内の蓄積状況を観察したところ、実施例と同様に、原水供給口で分割された各中空糸膜束の中心部、および濃縮水排出ノズルの反対側以外は、濁質成分の蓄積は確認されなかった。

#### 【0023】

【発明の効果】本発明により、物理洗浄排水の排出性に優れ、かつ、中空糸膜接着界面付近での中空糸膜の損傷を生じない、外圧式中空糸膜モジュールの提供が可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の外圧式中空糸膜モジュールの、原水供給口の配置状況の一例を示した模式図。

【図2】モジュール内に配置する整流筒の一例を示す斜視図。

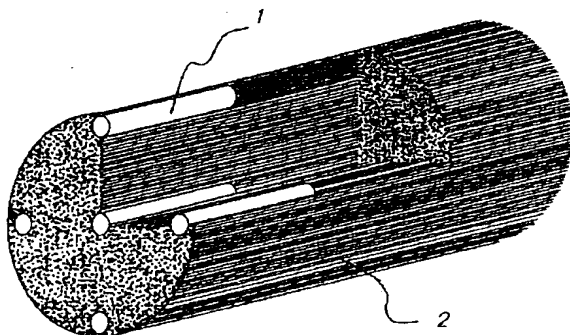
【図3】モジュール内に配置する整流筒の他の例を示す斜視図。

【図4】本発明の外圧式中空糸膜モジュールの構造の一例を示す断面模式図。

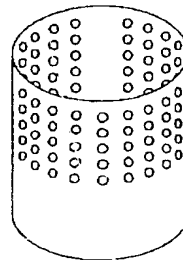
#### 【符号の説明】

- 1・・・原水供給口形成用チューブ状物
- 2・・・中空糸膜
- 3・・・モジュールケース
- 4・・・樹脂隔壁
- 5・・・ゴム状弾性を有する高分子材料層
- 6・・・濃縮水排出ノズル
- 7・・・原水供給口
- 8・・・整流筒

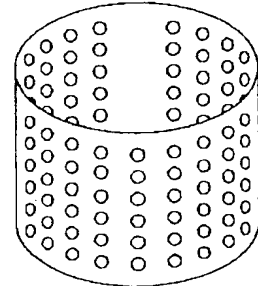
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

